

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-035508
(43)Date of publication of application : 09.02.2001

(51)Int.CI. H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 11-205225 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD
(22)Date of filing : 19.07.1999 (72)Inventor : HIGUCHI YOSHIAKI
KUSANO HIROMITSU
MOTOMURA SATORU

(54) SOLID HIGH POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid high polymer electrolyte fuel cell, which has high output and is superior in durability, having an ion exchange membrane which is high in strength, small in anisotropy of strength within surface and low in resistance.

SOLUTION: An electrolyte is composed of a cation exchange membrane, including a perfluorocarbon polymer having a sulfonic group and a reinforcement made of a fibril of polytetrafluoroethylene and having tearing strength in a direction, in which the highest strength is achieved within a membrane surface twice or less than in a direction perpendicular to this direction. Polytetrafluoroethylene is contained in 0.1-10 wt.% with respect to the perfluorocarbon polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-35508

(P2001-35508A)

(43)公開日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 M 8/02
 8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02
 8/10

テ-マコード*(参考)

P 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平11-205225

(22)出願日

平成11年7月19日(1999.7.19)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 樋口 義明

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 草野 博光

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 本村 了

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06 CX05 EE19 HH00 HH05

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57)【要約】

【課題】高強度でかつ面内の強度の異方性が少なく低抵抗であるイオン交換膜を有し、出力が高く耐久性に優れる固体高分子電解質型燃料電池の提供。

【解決手段】スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体とポリテトラフルオロエチレンのフィブリルからなる補強材とからなり、かつ膜面内で最強強度を有する方向の引き裂き強度が該方向に垂直な方向の引き裂き強度の2倍以下である陽イオン交換膜を電解質とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体とポリテトラフルオロエチレンとを含み、ポリテトラフルオロエチレンはフィブリル化している陽イオン交換膜であって、膜面内で引き裂き強度が最強である方向の引き裂き強度が該方向に垂直な方向の引き裂き強度の2倍以下である陽イオン交換膜を固体高分子電解質とすることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】ポリテトラフルオロエチレンは、前記パーフルオロカーボン重合体に対し0.1～10重量%含まれる請求項1に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】前記パーフルオロカーボン重合体が、 $C_F_2 = C F_2$ に基づく重合単位と $C F_2 = C F - (O C F_2 C F X)_n - O_p - (C F_2)_m - S O_3 H$ に基づく重合単位（ただし、Xはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、mは0～3の整数、nは0～12の整数、pは0又は1であり、n=0の場合はp=0である。）とを含む共重合体である請求項1又は2に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、プロトン伝導性の高分子膜を電解質として用いる固体高分子電解質型燃料電池の研究が進んでいる。固体高分子電解質型燃料電池は、低温で作動し、出力密度が高く、小型化できるという特徴を有し、車載用電源等の用途に対し有望視されている。

【0003】固体高分子電解質型燃料電池用の電解質には、通常厚さ20～200μmのプロトン伝導性イオン交換膜が用いられ、特にスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜が基本特性に優れるため広く検討されている。

【0004】上記陽イオン交換膜の電気抵抗を低減する方法としては、スルホン酸基濃度の増加と膜厚の低減がある。しかし、スルホン酸基濃度が著しく増加すると膜の機械的強度が低下したり、燃料電池の長期運転において膜がクリープしやすくなり、燃料電池の耐久性が低下する等の問題が生じる。一方、膜厚を低減すると膜の機械的強度が低下し、膜をガス拡散電極と接合させる場合に加工にくくなったり取扱いにくくなる等の問題が生じる。

【0005】上記の問題を解決する方法として、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなるフィルムとポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）の多孔体との複合陽イオン交換膜が提案されている（マーク、W. パーブルッジら、AICHE ジャーナル、38、93（1992））。しかし、この方法では膜厚は薄くできるものの、多孔体状のPTFEを含

むため膜の電気抵抗が充分に低下しない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、電気抵抗を上昇させずに膜強度を高める方法について検討を重ねたところ、PTFEファインパウダーを上記スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体に添加して混練した後にフィルム化すると、得られる膜の引き裂き強度を著しく高められることがわかった。しかし、混練、フィルム化の工程で生じるPTFEのフィブリルは配向しており、膜の面内の引き裂き強度を比較すると、最強強度を有する方向の引き裂き強度は該方向に垂直な方向（通常は最弱強度を有する方向）の引き裂き強度の3倍以上であり、かつ該垂直な方向の引き裂き強度はPTFE等で補強されていない膜の引き裂き強度と同等であることがわかった。

【0007】そこで本発明は、高強度であってかつ面内の強度の異方性が少なく低抵抗である陽イオン交換膜を有することにより、出力が高く耐久性に優れる固体高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体とポリテトラフルオロエチレンとを含み、ポリテトラフルオロエチレンはフィブリル化している陽イオン交換膜であって、膜面内で引き裂き強度が最強である方向の引き裂き強度が該方向に垂直な方向の引き裂き強度の2倍以下である陽イオン交換膜を固体高分子電解質とすることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池を提供する。

【0009】本発明における引き裂き強度は、以下のように定義した。幅100mm、長さ100mmの正方形の強度測定用サンプルを作製し、幅方向又は長さ方向の中心の端部からナイフにより、それぞれ長さ方向又は幅方向に沿ってサンプル中心部まで50mmの切り込みを入れる。次いで、切り込みが入った50mmの部分を、切り込み部分が引き裂かれる状態となるように切り込み先端を上下に開いてそれを引張り試験機の上及び下のチャッキングで据む。そして、毎分500mmの速度で引き裂いたときに要する応力を引き裂き強度とする。

【0010】なお、本発明では、本発明における陽イオン交換膜の引き裂き強度を測定する場合、以下の条件で処理、調製してから行った。すなわち、ジメチルスルホキシド30重量%と水酸化カリウム15重量%とを含む水溶液中で陽イオン交換膜の加水分解を行い、水洗した後、1Nの塩酸中に浸漬し、さらに得られた膜を水洗した後、23±2℃の水中に16時間以上浸漬した。

【0011】本発明では、陽イオン交換膜中にPTFEがフィブリル化して補強材として存在している。フィブリル化したPTFEは、PTFEファインパウダーをフィブリル化させたものであり、該PTFEファインパウダーは、乳化重合したPTFEの凝集物である。陽イオ

ン交換膜中に、PTFEは、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体に対して0.1～10重量%含まれることが好ましい。0.1重量%未満であると、混練の条件によりPTFEファインパウダーのフィブリル化を進行させたとしても、得られる補強膜には十分な補強効果が得られない。また、10重量%超の場合は、膜抵抗が著しく増加する。特に0.5～6重量%が好ましい。

【0012】本発明における、PTFEフィブリルにより補強され、面内の強度の異方性が少なくかつ高強度の陽イオン交換膜を得る方法を説明する前に、通常、PTFEフィブリルによりイオン交換膜を補強する一般的な方法を例を挙げて説明する。

【0013】まず、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体に上記PTFEファインパウダーを所定量添加して混練し、PTFEファインパウダーをフィブリル化させる。混練する手段としては、ゴムや樹脂材料の混練に用いられる二本ロール、カレンダーロール、単軸又は二軸の押出し機、高速ミキサー、ニーダー、ニーダーラーダー等が使用できるが、単軸又は二軸の押出し機やニーダーラーダーは、ペレタイザーなどの装置と同時に用いることにより、PTFEのフィブリル化に続く工程の押出しフィルム化工程に使いやすい粒状物の形(ペレット)に成形加工できるので好ましい。

【0014】得られた粒状物は、さらに単軸又は二軸の押出し機に投入される。これらの押出し機には、スリット状の出口を有しフィルム又はシート状に成形できる金型が取り付けられ、粒状物は押出しフィルム化されて膜の原材となるフィルムが得られる。

【0015】得られたフィルムは、押出し機を通過させる工程で押出し方向にむけてPTFEのフィブリル化が進んでいるため、押出し方向に沿ってPTFEフィブリルが平行に配列したフィルムとなり、強度に異方性が生じる。

【0016】また、カレンダーロールの場合には直接フィルムを成形できるが、この場合にもフィルムがロールを連続的に通過する方向に沿ってPTFEフィブリルが平行に配列したフィルムとなり、フィルムの強度に異方性が生じる。

【0017】上記の工程でフィルムの強度異方性を制御する方法としては、例えば押出し成形においてチューブ状フィルムを成形する方法であるインフレーション成形法を用い、金型から吐出されるチューブに内圧をかけて膨らませることにより、押出し方向だけではなく、押出し方向と垂直の方向にフィルムを延伸させる方法が有効である。

【0018】一方、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなるフィルムにPTFEファインパウダーがフィブリル化したフィブリルを含有させると、材料の溶融粘度が上昇し、またフィブリルの形状、大き

さは均一ではなくかつ偏在しているため、押出し成形により金型から吐出されたフィルムは伸び量が小さく、一般的には表面に凹凸を有しかつ厚さ150～300μmの厚いフィルムとなる。したがって、150μm未満の厚さのフィルムを得るには、例えば圧延ロールで圧延して薄膜化する。圧延されたフィルムは、カレンダーロール法で得られるフィルムと同様に、圧延させる連続方向に沿ってフィブリルが配向する。

【0019】そこで本発明では面内強度の均等性の高いPTFEフィブリルによる補強膜を得るために、例えば以下の方法を採用することが好ましい。すなわち、押出し成形によりスリット状金型から押出された異方性を有するフィルムを圧延して薄膜化するときに、連続的な長尺状フィルムをあらかじめ切断しておき、押出し方向と垂直方向に圧延されるようにフィルムを圧延ロールに送り込む。この結果、ロール圧延では、押出し成形により形成されたPTFEフィブリルとは面内で垂直方向にPTFEフィブリルが配向して形成される。そのためPTFEフィブリルが網目状に形成されるのでフィルムの強度異方性が少なくなる。

【0020】ロール圧延するとき、圧延ロールの温度は120～220℃が好ましく、厚さが薄いフィルムを得ようとするほど圧延ロールの温度は高くする。また、圧延されるフィルムが圧延ロールに付着するのを防ぐために、例えばポリエチレンテレフタレートフィルムを、圧延するフィルムの両面と圧延ロールとの間に挿入することが好ましい。

【0021】このほかにフィルムの強度異方性を低減する方法としては、押出し成形により得られるフィルムを延伸し、薄膜化と強度異方性の低減を同時にを行う方法も好適である。この場合、押出し方向に沿って一軸延伸すると、異方性がより進むので、主要な延伸方向は押出し方向に垂直な方向とする。延伸温度は押出し成形されたフィルム単体に対して行う場合、150℃以下であることが好ましい。150℃超では伸びが小さく、かつ横方向延伸で用いられるチャックに材料が付着するおそれがある。40～70℃の範囲でフィルムが最も伸びるので、この温度範囲が特に好ましい。

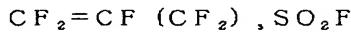
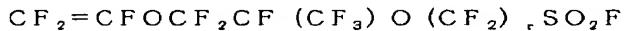
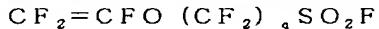
【0022】また、延伸する前に押出しフィルム表面の凹凸を平坦化しておくとフィルムの伸びの絶対値が上昇し、より容易に薄膜化できるので好ましい。このときの平坦化には、カレンダーロール、二本ロール(金属／金属又は金属／ゴム)等を使用することが好ましい。この場合もロールにフィルムが付着することを防ぐ目的でロール表面温度は150℃以下が好ましい。より効果的に平坦化させるにはロール温度は高い方が有効であるが、高温のロールを使用する場合は、ロール面へのフィルムの付着を防ぐためにポリエチレンテレフタレートのフィルムをロールの両面に挿入することが好ましい。

【0023】ただし、延伸により薄膜化する場合には、

上記の各方法の組み合わせても $50 \mu\text{m}$ が限界であり、かつ厚さは均一になりにくい。より薄いフィルムを得ようとすると、添加したフィブリルの分散性が完全に均一ではないため、強度の弱い部分が選択的に延伸され、フィルムに欠陥が生じる。

【0024】そこで、より薄膜で面内が均一な膜厚を有するフィルムを作製するには、平坦化させる工程で押出しフィルムを例えれば2枚のポリエチレンテレフタレートフィルムの間に挟み、この状態で延伸することが好ましい。この場合、フィブリル補強膜はポリエチレンテレフタレートフィルムに密着しており、ポリエチレンテレフタレートフィルムとともに延伸されるので、補強膜には局部的に不均一な負荷がかからず、主要な延伸力はポリエチレンテレフタレートフィルムが受け、これに追随する形で押出しフィルムが変位するため、薄膜化が容易になるものと思われる。この場合には延伸温度は最高 260°C まで上げることができる。

【0025】本発明に用いられるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体としては、従来より公知の重合体が広く採用される。スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体²⁰



【0028】本発明におけるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体中のスルホン酸基の濃度、すなわちイオン交換容量としては、0.5~2.0ミリ当量/g乾燥樹脂、特に0.7~1.6ミリ当量/g乾燥樹脂であることが好ましい。イオン交換容量がこの範囲より低い場合には膜の電気抵抗が大きくなり、高い場合には膜の機械的強度が弱くなる。

【0029】

【実施例】

【例1（実施例）】10リットルのステンレス製耐圧反応容器に、3.09kgの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、及び13.5gのα, α'-アゾビスイソブチロニトリルを仕込み、次いで4.41kgの $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF} (\text{CF}_3) \text{O} (\text{CF}_2)_2 \text{SO}_2\text{F}$ を仕込んだ。充分脱気した後、 70°C まで昇温し、テトラフルオロエチレンにより12.4kg/cm²まで容器内を昇圧して重合を開始した。重合の進行にともなって低下する容器内の圧力を保持できるようにテトラフルオロエチレンを導入しつづけ、7.0時間後に反応を停止して、イオン交換容量1.1ミリ当量/g乾燥樹脂であって、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF} (\text{CF}_3) \text{O} (\text{CF}_2)_2 \text{SO}_2\text{F}$ に基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位とからなる共重合

*合体は、末端が SO_2F である樹脂からなる前駆体（以下、単に前駆体という。）を加水分解及び酸型化処理して得られる。この前駆体としては、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - (\text{OCF}_2\text{CFX})_m - \text{O}_p - (\text{CF}_2)_n - \text{SO}_2\text{F}$ で表されるフルオロビニル化合物（式中、Xはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、mは0~3の整数、nは1~12の整数、pは0又は1であり、n=0の場合はp=0である。）に基づく重合単位とテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンのようなパーフルオロオレフィン、クロロトリフルオロエチレン、又はパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位とを含む共重合体が好ましい。

【0026】特に上記フルオロビニル化合物に基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位とを含む共重合体が好ましい。上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、以下の化合物が挙げられる。ただし、下記式中、qは1~8の整数、rは1~8の整数、sは1~8の整数、tは1~5の整数を示す。

【0027】

【化1】

体を得た。

【0030】上記共重合体に対し、3.0重量%のPTFEファインパウダー（商品名：フルオンCD1、旭硝子社製）を添加した混合物を、一对の金属からなる二本ロールを用いて混練した。二本の金属ロールの表面温度はいずれも 120°C とし、回転数はそれぞれ 8 rpm 及び 12 rpm とした。バンク幅（ロール間の上部に存在する上記混合物の広がりの幅）が 4 cm となるようにロール間隙を調整した。このときロールには上記混合物が厚さ $3\sim4\text{ mm}$ のシート状物として巻き付き、混練時間は30分とした。次いで、この混練物を塊碎機を用いて最大粒径 4 mm 以下となるまで塊碎した。

【0031】单軸押出し機を用い、シリンドとスリット形状の出口を有する金型との温度を 250°C とし、上記塊碎物を投入して、押出し成形して厚さ $200\mu\text{m}$ のフィルムを得た。この押出しフィルムを裁断して 50 cm 角のフィルムとした。次いで、一对の金属製ロールからなる二本ロールを用いてこのフィルムを圧延した。このとき、金属ロールの表面温度は 180°C に設定し、金属ロールに上記フィルムが付着するのを防ぐために、上記フィルムの両面とロールとの間にポリエチレンテレフタレートのフィルムを挿入した。また、フィルムの圧延方向は押出し方向と垂直方向とした。得られたフィルムの

厚さは40μmであった。

【0032】上記フィルムを、ジメチルスルホキシド30重量%と水酸化カリウム15重量%とを含む水溶液中で加水分解し、次いで水洗した後1Nの塩酸に25℃において24時間浸漬させて陽イオン交換膜を得た。

【0033】(強度測定) 上記陽イオン交換膜を23±2℃の純水中に浸漬した後、幅100mm、長さ100mmの正方形の強度測定用サンプルを2枚作製した。なお、このサンプルは幅方向が陽イオン交換膜作製時の押出し方向となっている。2枚のサンプルについて、それぞれ幅及び長さ方向の中心の端部から、それぞれ長さ及び幅方向に沿って膜の中心部まで、すなわち50mmの切り込みをナイフでいた。次いで切り込みを入れた50mmの部分を、切り込み先端が引き裂かれるように上下にわかれさせて、それぞれを引張り試験機の上下のチャッキングで掴み、毎分500mmの速度で引き裂いた。

【0034】フィルムの押出し方向に沿った引き裂き強度は27g、押出し方向に垂直な方向は41gであり、押出し方向に垂直な方向が面内で最強強度を有している。したがって、面内で最強強度を有する方向の引き裂き強度は当該方向に垂直な方向の引き裂き強度の1.5倍であった。

【0035】(膜抵抗測定) 上記陽イオン交換膜を1Mの硫酸に25℃にて24時間浸漬した後、交流比抵抗を25℃にて測定した。このとき電解液は1Mの硫酸とし、白金製の電極を用い、有効膜面積は1.87cm²とした。横河ヒューレットパッカード社製のLCRメータを用いて測定したところ、交流比抵抗は9.8Ω·cmであった。

【0036】(燃料電池特性の評価) テトラフルオロエチレンに基づく重合単位とCF₂=CF-O-CF₂-CF(CF₃)O(CF₂)₂SO₃Hに基づく重合単位とからなる共重合体(イオン交換容量1.1ミリ当量/グラム乾燥樹脂)と白金担持カーボンとを1:3の重量比で含みエタノールを溶媒とする塗工液を、カーボン布上にダイコート法で塗工し、乾燥して厚さ10μm、白金担持量0.5mg/cm²のガス拡散電極層を形成した。上記ガス拡散電極2枚の間に例1の膜を挟み、平板プレス機を用いてプレスして膜電極接合体を作製した。

【0037】この膜電極接合体の外側にチタン製の集電体、さらにその外側にPTFE製のガス供給室、さらにその外側にヒーターを配置し、有効膜面積9cm²の燃料電池を組み立てた。

【0038】燃料電池の温度を80℃に保ち、酸化剤極に酸素、燃料極に水素をそれぞれ2気圧で供給した。電流密度1A/cm²のときの端子電圧を測定したとこ

ろ、端子電圧は0.56Vであった。さらにこの電池を、80℃、電流密度1A/cm²で連続運転を行った。1000時間後の端子電圧は0.54Vであった。

【0039】【例2(比較例)】押出し方向と圧延方向を同一方向とした以外は例1と同様にして厚さ42μmのフィルムを得て、例1と同様に処理して陽イオン交換膜を得た。この陽イオン交換膜の引き裂き強度は、フィルムの押出し方向に沿った引き裂き強度が12g、押出し方向に垂直な方向の引き裂き強度が面内最強強度であって55gであり、面内で最強強度を有する方向の引き裂き強度は当該方向に垂直な方向の引き裂き強度の4.59倍であった。また、例1と同様に交流比抵抗を測定したところ9.7Ω·cmであった。

【0040】また、例2の陽イオン交換膜を用いて例1と同様に燃料電池を組立て、特性を測定したところ、電流密度1A/cm²において端子電圧は0.56Vであった。さらにこの電池を、80℃、電流密度1A/cm²で連続運転を行った。1000時間後に端子電圧が0.45Vに低下した。

【0041】【例3(比較例)】例1で得たイオン交換容量1.1ミリ当量/g乾燥樹脂のCF₂=CF-O-CF₂-CF(CF₃)O(CF₂)₂SO₃Hに基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位とからなる共重合体にPTFEファインパウダーを添加せずに、230℃に設定したシリンドラスリット形状を有する金型とを用い、厚さ40μmのフィルムを得た。これを例1と同様に処理して陽イオン交換膜を得た。

【0042】この陽イオン交換膜の引き裂き強度は、フィルムの押し出し方向に沿った引き裂き強度が9g、押し出し方向に垂直な方向の引き裂き強度が12gであった。例1と同様に交流比抵抗を測定したところ、9.4Ω·cmであった。

【0043】また、例3の陽イオン交換膜を用いて例1と同様に燃料電池を組立て、特性を測定したところ、電流密度1A/cm²において端子電圧は0.52Vであった。さらにこの電池を、80℃、電流密度1A/cm²で連続運転を行った。1000時間後に端子電圧が0.42Vに低下した。

【0044】【発明の効果】本発明における陽イオン交換膜は、従来膜にない低い電気抵抗と高い引き裂き強度を有する補強された陽イオン交換膜であり、当該陽イオン交換膜は厚さを薄くしても高強度を維持しつつさらに電気抵抗を低くできる。したがって、当該陽イオン交換膜を固体高分子電解質として有する本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、出力が高くかつ耐久性に優れる。